

PAT-NO: JP403182051A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03182051 A

TITLE: BATTERY

PUBN-DATE: August 8, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHINOZAKI, KENJI

TOMIZUKA, YUKIO

TANEMURA, KATSUHEI

UMEMURA, FUMIO

WATANABE, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

N/A

TOKYO ELECTRIC POWER CO INC:THE

N/A

APPL-NO: JP01322190

APPL-DATE: December 12, 1989

INT-CL (IPC): H01M004/60, H01M010/40

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To decrease the reduction of a discharge capacity and enables the lengthening of a service life, by containing specific compounds in battery constitution materials in a battery using polyanine as a main electrode active substance for at least one of the two electrodes.

**CONSTITUTION:** A battery, using polyanine as a main electrode active substance for at least one of the two electrodes, contains benzimidazole compounds in battery constitution materials, which compounds are expressed by formulas. For the compounds expressed by formulas, 2-mercapto benzimidazole, 2- mercaptomethyl benzimidazole, zinc salt made therefrom, etc. This decreases the reduction of the discharge capacity under repeated charge and discharge and enables the lengthening of the polyanine battery service life.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1991-276928

DERWENT-WEEK: 199817

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rechargeable battery with improved wt. energy density  
etc. - has at least one electrode comprising poly(aniline)  
as principal electrode active substance, and contains  
benzimidazole

PATENT-ASSIGNEE: FURUKAWA ELECTRIC CO LTD[FURU], TOKYO ELECTRIC  
POWER  
CO[TOEP]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0322190 (December 12, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03182051 A	August 8, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03182051A	N/A	1989JP-0322190	December 12, 1989

INT-CL (IPC): H01M004/60, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03182051A

BASIC-ABSTRACT:

The battery comprises two electrodes of which at least one comprises polyaniline as the principal electrode active substance. The component of the battery contains benzimidazole of the following formulae (1) or (2), where R = alkyl.

USE/ADVANTAGE - The battery is used for devices which require compact size battery. A rechargeable battery having improved wt. energy density and vol. energy density, and good cycle-charge-discharge characteristic can be obtd.

In an example, perchloric acid was dissolved in water at concn. of 0.2 M/100 cm<sup>3</sup>, then aniline was added at concn. of 0.1 M. Two Ni-mesh electrodes were put in the soln. Anode oxidn. was performed to reduce polyaniline at the anode. The polyaniline was pulverised. 2g of the polyaniline powder and 0.1g of 2-mercaptobenzimidazole were mixed for the active substance. The active substance was attached with pressure onto stainless steel expanded metal to prepare the polyaniline electrode. The polyaniline anode, Li cathode plate,

and the separator were rolled and put in a casing, then a mixt. of lithium borofluoride and propylene carbonate/dimethoxyethane was put in the casing as electrolyte.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RECHARGE BATTERY IMPROVE WEIGHT ENERGY DENSITY ONE  
**ELECTRODE**  
COMPRISE POLY **ANILINE** PRINCIPAL **ELECTRODE ACTIVE** SUBSTANCE  
CONTAIN  
**BENZIMIDAZOLE**

DERWENT-CLASS: A85 E12 E13 L03 X16

CPI-CODES: A05-J11; A12-E06A; E05-L03D; E06-D05; L03-E03;

EPI-CODES: X16-B01X; X16-E01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A430 A960 C710 D012 D021 D022 D712 J5 J592 J9

L9 L922 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220

M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240

M280 M281 M320 M411 M412 M511 M520 M530 M540 M630

M781 M903 M904 Q454 R023

Markush Compounds

199138-C6001-U 199138-C6002-U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1740U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0231 1311 3194 1741 2152 2172 2174 2318 2326 2331 2426 2439  
2542 2551 2728 2739

Multipunch Codes: 014 04- 151 153 185 190 316 344 346 355 358 368 386 392 393  
431 47& 477 479 506 509 58& 60- 623 627 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-120018

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-211438

DERWENT-ACC-NO: 1991-276942

DERWENT-WEEK: 199836

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. laminated battery - with fused rib and separators,  
to enable secure fusing and maintain leak prevention seal  
NoAbstract Dwg 1/3

PATENT-ASSIGNEE: MEIDENSHA CORP[MEID]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0320814 (December 11, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03182065 A	August 8, 1991	N/A	004	N/A
JP 2782867 B2	August 6, 1998	N/A	005	H01M 012/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03182065A	N/A	1989JP-0320814	December 11, 1989
JP 2782867B2	N/A	1989JP-0320814	December 11, 1989
JP 2782867B2	Previous Publ.	JP 3182065	N/A

INT-CL (IPC): H01M012/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2782867B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

The battery comprises two electrodes of which at least one comprises polyaniline as the principal electrode active substance. The component of the battery contains benzimidazole of the following formulae (1) or (2), where R = alkyl.

USE/ADVANTAGE - The battery is used for devices which require compact size battery. A rechargeable battery having improved wt. energy density and vol. energy density, and good cycle-charge-discharge characteristic can be obtd.

In an example, perchloric acid was dissolved in water at concn. of 0.2 M/100 cm<sup>3</sup>, then aniline was added at concn. of 0.1 M. Two Ni-mesh electrodes were put in the soln. Anode oxidn. was performed to reduce polyaniline at the anode. The polyaniline was pulverised. 2g of the polyaniline powder and 0.1g of 2-mercaptobenzimidazole were mixed for the active substance. The active substance was attached with pressure onto stainless steel expanded metal to prepare the polyaniline electrode. The polyaniline anode, Li cathode plate, and the separator were rolled and put in a casing, then a mixt. of lithium

borofluoride and propylene carbonate/dimethoxyethane was put in the casing as electrolyte.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE LAMINATE BATTERY FUSE RIB SEPARATE ENABLE  
SECURE FUSE

MAINTAIN LEAK PREVENT SEAL NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E05;

EPI-CODES: X16-D;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-120028

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-211452

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-182051

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)8月8日

H 01 M 4/60  
10/40Z 8222-5H  
8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 電池

⑰特 願 平1-322190

⑱出 願 平1(1989)12月12日

⑲発 明 者 篠 崎 研 二 東京都千代田区丸の内2-6-1 古河電気工業株式会社  
内⑲発 明 者 富 塚 行 雄 東京都千代田区丸の内2-6-1 古河電気工業株式会社  
内⑲発 明 者 種 村 勝 平 東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号 東京電力株式  
会社技術研究所内

⑳出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑出 願 人 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

㉒代 理 人 弁理士 小林 正治  
最終頁に続く

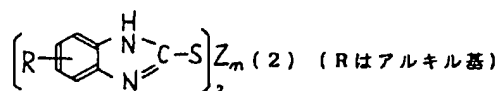
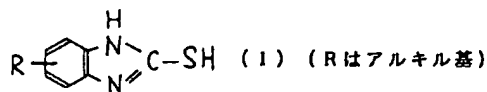
## 明細書

## 1. 発明の名称

電池

## 2. 特許請求の範囲

二つの電極のうち少なくとも一方の電極の主な電極活物質にポリアニリンを用いてなる電池において、その構成材料内に下記一般式(1)または(2)にて表されるベンツイミダゾール系化合物が含有されてなることを特徴とする電池。



## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電池、特にポリアニリン電池の改良に関し、充電可能で、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度が高く且つサイクル充放電特性に

優れた電池に関するものである。

(従来の技術)

近年、電子機器の普及に伴ってより小型で軽量の電池が種々の用途に用いられるようになってきた。特に電池にリチウムを使用した電池は高いエネルギー密度を有するため、最近その需要は急激に増大している。これに伴って、従来一次電池であったリチウム電池を二次電池化することも強く要望されている。

そこで最近では、正極の活物質としてポリアセレン、ポリアニリン、ポリピロールなどのような有機高分子材料を使用することにより、軽量で充電可能な電池を得ることも開発されている。これらの有機高分子材料のうち、ポリアニリンを使用した場合は優れた電池特性を示すことが明確化されている。特に正極にポリアニリンを、負極にリチウムを使用した場合は、高エネルギー密度の特性を有する二次電池を得ることが確認されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記電池は電池として要求される性能のうち重要な性能とされるサイクル充放電特性、すなわち繰返し充放電に対する耐久性の点においてまだ不十分であった。例えば正極としてポリアニリンを使用した電池において、単位重量(kg)あたり120~140Ahの電気容量の充電及び放電を繰返した場合、約200サイクルで放電容量が初期の約50%となり、著しく低下する。

従ってポリアニリン電池は未だ実用化の段階に至っておらず、サイクル充放電特性の改善が早急に要望されている。

#### (発明の目的)

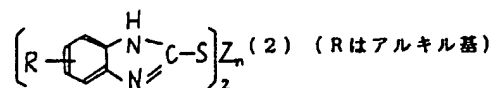
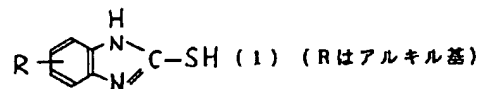
本発明の目的は充放電を多数回の繰返しても放電容量の低下が少なく、長寿命化に耐え得るポリアニリン電池を提供することにある。

#### (課題を解決するための手段)

本件発明者らはかかる要望に応じて鋭意研究を重ねた結果、ポリアニリン電池の放電容量の低下が、充放電の繰返しによってポリアニリンが電気

化学的に酸化し、ポリアニリン内にポーラロンまたはバイポーラロンを生成し、これが電解液中の溶媒分子または電解質分子と反応することによって低分子化することに起因することをつきとめた。しかも前記反応は下記的一般式(1)(2)で表される化合物(抗酸化剤)を共存させることにより抑制することができることも解明した。

本発明の電池は前記知見に基づいて開発されたものであり、二つの電極のうち少なくとも一方の電極の主な電極活物質としてポリアニリンを用いて形成した電池において、該電池の構成材料内に下記一般式(1)または(2)にて表される化合物を含有せしめたことを特徴とするものである。



本発明において抗酸化剤として用いられる上記一般式(1)(2)で示される化合物としては

2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール、これらの亜鉛塩を挙げることができる。

これらの抗酸化剤を電池内に含有せしめる方法は特に限定されるものではなく、例えば電池の電解液中に添加せしめるか、或はポリアニリン電極内に混入せしめればよいが、特に好ましい方法はポリアニリンを電解合成法によって製造する際にその電析液中に上記抗酸化剤を混入せしめるか、或はポリアニリン粉末に同抗酸化剤を混合せしめた後、これを電極として成形するか、または同抗酸化剤の溶液中にポリアニリン電極を浸漬せしめた後乾燥せしめる方法などである。

なお、ポリアニリンはアニリンを適当な電気化学的または化学的な方法によって重合させて得るものであり、アニリンがどの位置に結合してもよい。

また、本発明では二つの電極のうち少なくとも一方の電極にポリアニリンを使用するが、高エネルギー密度の電池を得るにはポリアニリンを正極

活物質とし、負極活物質にはリチウムを用いるのが好ましい。この場合、電解質としては過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びこれらの混合物が好ましく、溶媒としてはジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、スルフォラン、ガンマブチロラクトンまたはこれらの混合物が好ましい。

#### (発明の作用)

本発明の電池はその組成材料に抗酸化剤が使用されているので、充放電を繰返してもポリアニリンが酸化しにくくなり、放電容量が低下しにくくなる。ちなみに、負極活物質にリチウムを用いた場合にはエネルギー密度45Wh/kg以上が得られ、100%の放電深度で500回のサイクル充放電を行わせても放電容量の低下は約20%に留まっていた。

#### (実施例1)

##### A. ポリアニリン電極の製作

水100cc中に過塩素酸を0.2Mの濃度に

溶解し、これにアニリンを0.1 Mの濃度に添加して電析液とし、次いでこの溶液中に10×10 cmの大きさのニッケルメッシュ板を2枚対向させて設置し、一方をアノードとし、これを飽和甘こう電極に対して700 mVの電位に設定してアノード酸化を10時間行なってアノード側に20.2 gのポリアニリンを析出させた。このポリアニリンを取り出し、これを純水中にて24時間洗浄し、次いで80℃にて24時間乾燥した後、粉碎し100メッシュ以下の微粉末とした。

このようにして合成したポリアニリン粉末2 gに2-メルカプトベンツイミダゾールの粉末0.1 gを添加混合した活物質を、厚さ0.05 mmで巾4 cm、長さ5.6 cmのステンレス製エキスパンドメタルに圧着してポリアニリンのみの重量が1.8 gであるポリアニリン電極を得た。

#### B. ポリアニリン電池の製作

新しくして得たポリアニリン電極を正極とし、厚さ0.2 mmのリチウム板を負極とし、その間に厚さ0.3 mmのポリプロピレンの不織布からな

21%であった。

#### (実施例2)

##### A. ポリアニリン電極の製作

水100 ccに過塩素酸を0.2 Mの濃度にて溶解し、これにアニリンを0.1 Mの濃度にて添加して電析液とし、次いで前記実施例1と同様にしてエキスパンドメタル上にポリアニリンの活物質を析出せしめて作ったポリアニリン電極を実施例1と同様の条件にて単Ⅲ型電池容器に装填した。次いで同容器内に四フッ化ホウ酸リチウム及び酸化剤として2-メルカプトメチルベンツイミダゾールを夫々2.5 M及び0.01 Mの濃度でプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1の混合溶媒に溶解させた電解液を3 cc注入し、本発明の単Ⅲ型電池を得た。

この電池について前記実施例1と同様の条件にて試験を行った結果、エネルギー密度は51 Wh/k gであり、500サイクル後の放電容量の低下率は22.3%であった。

#### (比較例)

るセパレータを介在せしめて渦巻状に巻き付けたものを金属製の単Ⅲ型電池容器内に装填し、電解液として四フッ化ホウ酸リチウムをプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1混合溶媒中に2.5 Mの濃度で溶解せしめたものを3.2 cc注入し、公知の方法により正負電極部より夫々リードを取り出し、蓋をして本発明の電池を得た。

この電池の重量は13 g、体積は8.3 ccであり、ニッケルカドミウム電池に比して約1/2の軽量であった。この電池についてその特性を測定するため4.0-2.0 Vの電圧範囲にて10 mAの定電流にて充放電したところ197 mAhの容量が得られ、平均放電電圧は約3.5 Vであった。従ってこの電池の重量エネルギー密度は53 Wh/k gであり、容量エネルギー密度は83.1 Wh/lであった。これらの値はニッケル-カドミウム電池に比していずれも大なる値を示した。また、500サイクル後の放電容量を測定したところ155 mAhであり、容量低下率は約

実施例2において電解液中にポリアニリンを添加しない以外はすべて前記実施例2と同様にして比較例電池を得た。

この電池について500サイクル後の容量低下率を測定した結果は88%であった。

#### (発明の効果)

本発明の電池は100%の放電深度で500回のサイクル充放電を行わせても、放電容量の低下は約20%と優れたサイクル充放電特性を有し、寿命が長く、工業的に極めて有用である。

また、本発明の電池の性能は従来の鉛電池やニッケル-カドミウム電池を凌いでおり、その工業的価値は極めて大なるものがある。

出願人 古河電気工業株式会社

出願人 東京電力株式会社

代理人 弁理士 小林正治





第1頁の続き

⑦発明者	梅村	文夫	東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号 東京電力株式会社技術研究所内
⑧発明者	渡辺	恭史	東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号 東京電力株式会社技術研究所内